

Evaluation of Characteristics of Anisotropic Deformation in Manufacturing of Large-scale Glass-ceramic Composite Sintered Body

대형 유리-세라믹 복합 매질 소결체 제조 시 비등방성 변형 특성 평가

Kwang-Wook Kim*, Sungjune Sohn, Jimin Kim, Richard I. Foster, and Keunyoung Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero 989beongil, Yuseong-Gu, Daejeon, Republic of Korea

김광욱*, 손성준, 김지민, 포스터 리차드, 이근영

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111

(Received August 29, 2019 / Revised November 18, 2019 / Approved December 9, 2019)

We studied the anisotropic shrinkage and deformation characteristics of large size sintered bodies in the manufacturing of glass-ceramic composite wasteform. We used uranium-bearing waste, generated from the treatment of spent uranium catalyst. Sintered specimens were prepared in several forms, comprising a circular disk, and a quarter disk in several diameters of up to 40 cm. Regardless of form or size, the sintered bodies had high isotropic shrinkage when they were fabricated using green bodies prepared at 60 MPa. The average anisotropy rate and average shrinkage rate were 1.6%, and 37.4%, respectively. We confirmed that the glass-ceramic composite wasteform in a large scale disk-type for packing in a 200 L drum could be fabricated with a tolerable anisotropy shrinkage. This has resulted in a significant reduction in the volume of radioactive waste to be disposed of with highly stable wasteform.

Keywords: Radioactive wasteform, Isotropy shrinkage, Immobilization, Glass-ceramic composite, Volume reduction, Uranium catalyst

*Corresponding Author.

Kwang-Wook Kim, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: nkwkim@kaeri.re.kr, Tel: +82-42-868-2044

ORCID

Kwang-Wook Kim

<http://orcid.org/0000-0001-8486-2756>

Sungjune Sohn

<http://orcid.org/0000-0002-3983-4307>

Jimin Kim

<http://orcid.org/0000-0003-4667-8944>

Richard I. Foster

<http://orcid.org/0000-0002-5807-6062>

Keunyoung Lee

<http://orcid.org/0000-0001-7144-9014>

본 연구에서는 우라늄 폐촉매 처리 공정에서 발생하는 우라늄 함유 폐기물 대상으로 유리-세라믹 매질 구조의 대형 디스크 소결체 형태로 제작 시, 최종 제작된 소결체의 비등방향 수축 특성 및 변형을 변화를 연구하였다. 본 연구에서는 최대 직경 40 cm를 갖는 다양한 크기 원형 디스크 형태와 원형 디스크의 1/4 크기의 부채꼴 형 소결체를 제작하여 이들의 비등방성 수축 특성을 평가하였다. 60 MPa 압력하에서 만들어지는 성형체는 소결 시 성형체의 크기 및 형태에 관계없이 높은 등방성 수축하였다. 제조된 전체 소결체에 대한 비등방성율은 평균 1.6%이었고 이때 평균 부피 감용율은 37.4% 이었다. 이러한 결과로부터 국내에서 발생한 우라늄 폐촉매를 처리하기 위한 공정에서 발생하는 우라늄 함유 폐기물은 대형 디스크 형태의 유리-세라믹 매질 형태로 고형화함으로써 높은 안정성과 부피감용 효과를 가지며 200 L 드럼에 포장될 수 있음이 확인되었다.

중심단어: 방사성폐기물 매질, 등방성 수축, 고형화, 유리-세라믹 복합체, 부피감용, 우라늄촉매

1. 서론

섬유공업이 발달한 몇몇 나라에서는 대략 1970년대부터 화학섬유 원료인 아크릴로니트릴을 생산하기 위하여 우라늄촉매를 사용하였고 발생된 대부분의 우라늄 폐촉매는 지금까지 아직 처리방법이 없어 사용된 장소에서 방사성폐기물로 저장/관리되고 있다. 우리나라의 한 민간업체에서도 1990년 중반부터 약 10년간 우라늄촉매를 사용하였고 이 과정에서 발생된 대량의 우라늄 폐촉매가 향후 처리를 기다리며 현장에 저장되어 있는 상태이다[1,2]. 우라늄 촉매는 SiO_2 지지체에 UO_2 (~10 wt %), Sb_2O_3 (~35 wt %), FeO (~8 wt %) 및 기타 금속산화물이 담지 되어 있는 촉매(U-Sb-MOx/ SiO_2 : M = Fe, V, etc)로서 여기에 사용된 U은 감손우라늄(0.001% ^{234}U , 0.194% ^{235}U , 99.804% ^{238}U)이다[2-4]. 현재는 전세계적으로 우라늄촉매는 더 이상 사용하지 않고 대신 종래의 우라늄 촉매에서 우라늄이 빠지며 대부분의 주요 성분이 비슷한 U-free 촉매(Sb-Fe-MOx/SiO_2 : M = Cu, Cr, V, etc)가 사용되고 있다[5]. 우라늄촉매를 사용하여 발생된 우라늄 폐촉매는 크기가 200 μm 이하인 미세 입자성 방사성 폐기물이며, 일부 우라늄 폐촉매는 사용과정에서 화학적 부반응(Side reaction)에 의해 발생된 복잡한 유기화합물과 혼합되어 있는 등 우라늄 폐촉매는 다양한 성상을 가지고 있다. 현재 이들 우라늄 폐기물은 우리나라 폐기물 이송과 처분 인수 조건과 관련한 물리적 화학적 특성에 부합하지 못하고 있는 상태이다[4,6].

최근 한국원자력연구원에서는 우라늄 폐촉매를 효과적으로 처리하는 방법으로 처분 대상 우라늄 폐기물의 부피를

감소시며 처분인수 조건을 맞출 수 있는 Fig.1과 같은 SEN-SEI (Selective Extraction of Non-radioactive Species and the final solid waste with glass-Encapsulated wasteform for Immobilization) 공정을 최초로 개발하였다[2-6]. 이 공정에서는 우라늄 촉매 부피의 50~60%를 차지하는 지지체인 SiO_2 성분만을 알칼리 조건에서 선택적으로 물유리(Water glass) 형태로 용해 추출하고, 이 물유리 성분은 SiO_2 로 다시 회수되어 최종적으로 자체처분 되게 한다. 한편 촉매에서 지지체 SiO_2 성분이 빠져나가고 남은 미용해 $\text{UO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ 고형물에 유리용제(Glass flux) 성분인 붕소삼산화물(B_2O_3)을 첨가하고 소결시킴으로써 미용해 고형물에 존재하는 잔류하는 SiO_2 와 Sb_2O_3 을 유리질화 시키고 이 유리 물질들이 미용해 고형물의 나머지 성분 즉, 우라늄과 기타 금속산화물 등을 감싸면서(Encapsulated) 전체 매질을 안정적인 유리-세라믹 복합체(Glass-ceramic composite) 형태가 만들어지고, 이를 최종 처분하는 개념을 사용하였다. 우라늄 폐기물을 유리-세라믹 매질로 만드는 소결(Sintering) 과정에서 폐기물 입자들이 결합되면서 최종 부피는 초기 부피에 비하여 수축하게 된다. 우라늄폐촉매 처리공정은 촉매로부터 촉매 지지체 성분만을 제거시킴으로써 처분 대상 폐기물의 부피감용 효과를 만들며, 또한 그 과정에서 남게 된 우라늄 함유 폐기물을 유리-세라믹 복합 매질화 함으로써 추가적 부피 감용 효과를 갖게 해, 당초 우라늄 폐촉매의 처분부피는 최대 약 80% 정도까지 감소될 수 있는 것으로 평가되고 있다[4,6,7].

국내에서 발생하는 대부분의 방사성 폐기물은 궁극적으로 최근 건설된 경주 방사성폐기물 처분장에 처분되어야

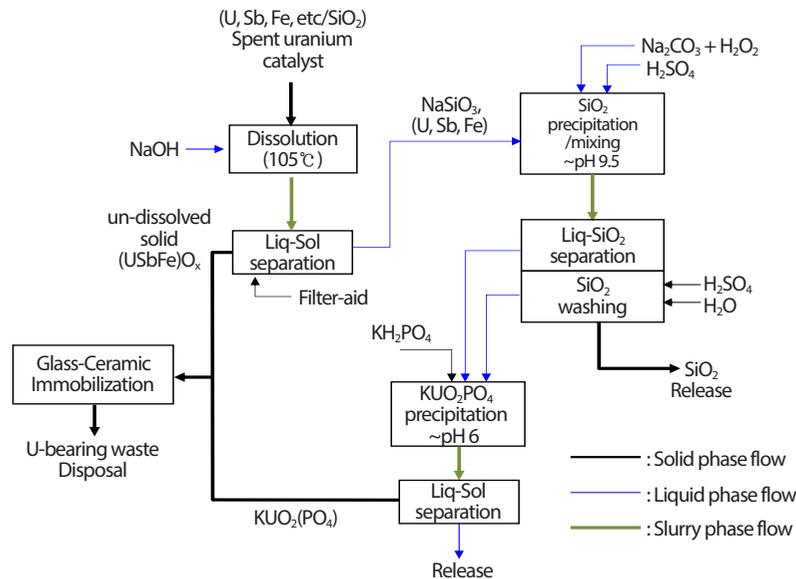


Fig. 1. SENSEI process developed for treatment of spent uranium catalysts.

한다. 최종 처분되는 방사성폐기물은 처분장에서 장기 안정성을 담보하기 위하여 원자력안전위원회와 원자력환경공단이 정한 인도규정 및 인수기준 등 여러 가지 조건을 만족시켜야 한다[1,2]. 즉, 대상 폐기물에 포함된 핵종은 핵종 별 처분농도 제한치를 초과해서는 안되며, 처분 폐기물의 장기 안정성을 확보하기 위하여 폐기물은 분산성이 없고 물리, 화학적으로 안정한 고체 형태이어야 한다. 또한 포장된 드럼 내 폐기물 내의 유리수(Free standing water)는 0.5% 이하로 제한되어야 하며, 폐기물 드럼 포장 시 드럼 내 빈 공간 및 폐기물과 용기 사이의 공간은 가능한 최소가 되도록 채움물은 포장 용기 내부부피의 85% 이상이어야 한다.

처분대상 폐기물이 미세 입자성 폐기물은 분산성을 없애기 위하여 고정화(Immobilization)가 필요하다. 방사성 폐기물의 고정화 방법은 여러 가지 방법이 알려져 있다[8]. 대표적인 고정화 매질로는 시멘트, 아스팔트, 폴리머, 세라믹, 유리, 유리-세라믹, 세라믹이 있다. 방사성 폐기물의 처리 및 고정화 방법의 선정은 어떤 만능의 하나의 방법은 없고 각 국가의 상황에 따른 처분조건, 처분비용 등 여러 요소를 고려하여 결정되어야 한다. 우리나라와 같이 처분장 비용이 매우 높고 처분인수 조건이 엄격한 경우, 최종 고정화 시 부피가 최소화 되고 매질 안정성이 높은 방법의 선택이 매우 중요하다. 상온 또는 저온에서 만들어지는 시멘트, 아스팔트, 폴리머

매질에 비하여 고온에서 만들어지는 유리, 유리-세라믹, 세라믹 매질은 고형화 시 부피가 감소되는 방법으로는 알려져 있다[8]. 유리-세라믹, 세라믹 고형체는 소결방법(Sintering)으로 방법으로 만들어진다. 소결방법에서는 대상 폐기물을 먼저 압축하여 성형체(Green body)를 만들고 이를 고온에서 열처리하면 최종 소결체(Sintered body)가 만들어진다. 성형체에 포함된 방사성 핵종은 가열하는 과정에서 용융되어 모체인 용융 유리 또는 안정적인 세라믹 격자 내로 침입되어 고용체(Interstitial solid solution)가 만들어지거나 방사성 핵종이 이들 물질들에 의해 감싸져서(Encapsulated) 고정화되게 된다. 이렇게 만들어진 소결체 매질은 초기 성형체 형태에 비하여 부피가 감소하고 높은 물리적 강도와 매우 낮은 침출 특성을 보여 주로 중준위 또는 고준위 폐기물의 고정화 처리에 많이 사용된다[8-10].

지금까지 알려진 세라믹, 유리-세라믹 매질 제조는 소결 방법을 사용하여 제조된 핵연료 형태와 같은 펠렛 또는 약제와 같은 형태의 펠렛 또는 블록 형태로 만들어져 연구되고 있다[10-12]. 이러한 펠렛 형태의 세라믹, 유리-세라믹 복합 매질 방사성 폐기물도 최종적으로 드럼에 포장되어 처분되어야 한다. 일반적으로 펠렛 형태의 물체가 드럼에 포장 시 [13-16], 펠렛 간에 만들어지는 공간에 의해 드럼 내에는 높은 공극율(Void fraction)이 발생한다. 펠렛 형태의 물체가

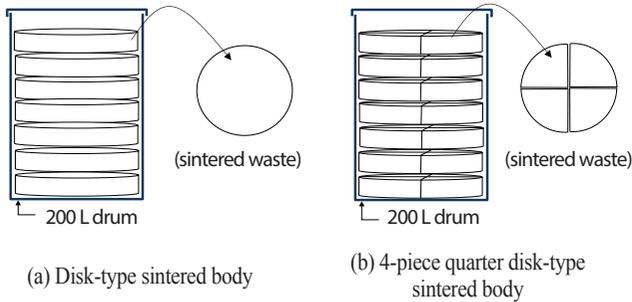


Fig. 2. Concept of packing sintered radioactive waste for disposal in drum.



Fig. 3. Photos of dies with diameters of 1, 3, 5, 10 cm and one quarter of 10 cm-diameter circle (A), press for dies in photo of (A) (B), and large press for die of one quarter of 40 cm-diameter circle (C).

원기둥 공간에 채워질 때 발생하는 공극률은 약 50% 정도 되는 것으로 알려져 있다[15]. 따라서 소형 펠렛 형태의 소결체를 드럼에 포장하는 방법은 국내 방사성폐기물 처분인수 조건인 드럼 채움률 85% 이상을 만족할 수 없다[16,17]. 고온 소결 방법을 통해 만들어지는 유리-세라믹 매질은 아래의 다음과 같은 이유로 시멘트 고화에서처럼 드럼 내 전체를 채우는 일체형의 균질한 대형 크기로 제작하기가 매우 어렵다. 즉, 대상 폐기물 분말을 성형체(Green body)로 만들기 위해 시료를 일정한 형틀에 넣고 큰 압력으로 압축 시, 대형 성형체를 만들기 위해서는 매우 큰 규모의 압축 장비를 사용하여야 하는 어려움이 발생하며, 또한 대형 성형체 소결 시 만들어지는 유리-세라믹의 낮은 열전도성 때문에 소결체(Sintered body)의 표면과 내부를 균질한 구조로 만들기 어렵게 된다. 이러한 대형 소결체 제조 시 발생하는 문제를

극복하기 위하여 본 연구팀은 이전 연구에서 Fig. 2에서 보는 것과 같이 디스크 형 (A) 또는 분할된 디스크 형 소결체 (B)를 이용하는 유리-세라믹 매질 폐기물의 드럼 포장 방법을 제시한 바 있다[19]. 현재 국내의 방사성 폐기물의 처분 인수조건에는 대상폐기물의 자체의 물리, 화학적 특성은 규정하고 있지만 드럼 포장 방법에 대해서는 앞서 설명한 것처럼 드럼 채움률만을 규정하고 있다[17,18].

위에서 설명한 대형 디스크 형 소결체 제조 시 가장 중요한 점은 성형체를 소결 시 소결체가 등방향 수축(Isotropic shrinkage)을 하여 뒤틀림이 없이 초기 성형체의 구조 형태를 유지하며 수축된 소결체를 만들 수 있는지의 여부이다. 지금까지 대형 유리-세라믹, 세라믹 성형체 제작과 관련한 문헌이나 자료가 거의 없으며, 특히 이러한 성형체의 소결 시 변형율에 대한 연구는 매우 부족하다. 따라서 본 연구에서는 우라늄 폐축매 처리 공정에서 발생하는 우라늄 함유 폐기물 대상으로 이들을 유리-세라믹 매질 구조의 대형 디스크 소결체 형태로 제조 시, 최종 제작된 소결체의 비등방향 수축 특성 및 변형율 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 유리-소결체 제조 방법

본 연구의 유리-세라믹 매질의 소결 시 변형율 평가는 2 종류의 시료를 사용하여 제작된 소결체를 사용하여 수행하였다. 유리-세라믹 소결체 변형율 평가를 위한 사용된 첫 번째 소결체는 실제 우라늄 폐축매를 Fig.1의 우라늄 폐축매 처리 공정으로부터 발생하는 미용해 잔류물을 시료로 사용하여, 직경 1 cm, 5 cm, 10 cm 원형 디스크, 직경 10 cm 원의 1/4 부채꼴 형 성형체 제작 후 이들을 소결시켜 만들었다. 직경 10 cm 이상의 대형 성형체를 만들기 위해서는 매우 많은 시료 양이 필요하지만, 본 연구에서 허가 받은 핵물질 사용량의 한계로 우라늄 시료를 이용한 대형크기 소결체를 만들 수 없었다. 따라서 대형 크기의 소결체를 제작을 위해서 우라늄 폐축매 대신 우라늄 폐축매를 발생시킨 회사에서 동일한 목적으로 사용하고 있는 U-free 축매를 이용한 만든 대용(Surrogate) 시료 제조하여 사용하였다(아래 대용시료 준비 설명 참조). 대용시료를 사용하는 경우도 실제 우라늄축매를

Table 1. Compositions of U-bearing waste and U-free waste, which were obtained at filter-press after dissolution of the uranium and uranium-free catalysts

Elements	Sb ₂ O ₃	UO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ SiO ₃	CuO
U-bearing waste wt (%)	42.4	18.0	12.2	11.5	15.9	-
U-free waste wt (%)	77.9	-	6.3	10.6	2.1	3.1

사용하는 것과 같은 방법으로 Fig. 1 공정의 용해과정을 통해 발생된 미용해 잔류물을 시료로 하여 직경 1 cm, 5 cm, 10 cm 원형 디스크, 직경 10 cm 원의 1/4 부채꼴형 디스크 및 추가로 대형 직경 40 cm 원의 1/4 부채꼴형 디스크 성형체를 만들고 이들을 열처리시켰다. Fig. 3에는 본 연구에서 사용되었던 다양한 크기의 성형체를 제조하기 위한 형틀인 다이(Die)와 프레스(Press) 장비의 사진이 나타나 있다. 부채꼴형인 디스크 형태 1/4 조각의 성형체는 4개를 만들고 이를 소결한 후 조합하여 Fig. 2 (B)와 같은 하나의 디스크형 유리-세라믹 소결체를 최종 제작하였다.

본 고형화 연구를 위해 사용된 시료는 앞서 설명한 것처럼 우라늄 폐촉매 시료 또는 대용 촉매인 U-free 촉매를 Fig. 1 공정의 용해단계를 거쳐 만들었다. 즉, 대상 시료를 약 105°C 3~4 M NaOH 용액에서 2시간 용해하고, 이후 미용해 잔류물을 필터프레스에서 고-액(Solid-liquid) 분리를 통해 얻어진 케익을 이용하여 본 연구의 고형화 시료로 사용하였다[3,4,7]. Table 1에는 본 연구의 유리-세라믹 복합 매질 제조에 사용된 실제 우라늄 폐촉매와 U-free 촉매를 앞서 설명한 것과 같은 방법으로 알칼리 용액 용해 후 필터 프레스에서 분리된 필터 케익 즉, 분리된 미용해 물질을 EDS (Energy dispersive X-ray Spectroscopy; Bruker Namo, Xflash Detector 410-M)를 사용하여 분석한 시료 내 주요 성분의 무게 wt%가 나타나 있다. Table 1에서 보듯이 본 연구에서 사용된 우라늄 폐촉매의 미용해 시료에는 우라늄 산화물이 약 18 wt% 잔류하지만, U-free 촉매를 사용하고 만들어진 시료에서는 우라늄 성분은 없다. 그러나 우라늄을 제외한 나머지 성분의 종류는 우라늄 시료와 대부분 비슷하고 그 양의 비율만 다르다. U-free 시료에서는 특히 안티모늄이 우라늄 촉매보다 많이 존재하며 대신 구리 성분이 매우 작은 양으로 존재하는 것을 볼 수 있다. 따라서 대용시료는 우라늄 시료의 우라늄 산화물의 미존재를 보완하기 위하여 U-free 촉매를

용해 한 후 우라늄 촉매를 용해 후 발생하는 미용해 고형물에 존재하는 UO₂의 wt%만큼의 CeO₂를 첨가하여 만들었다. 본 연구의 성형체를 만들기 위한 모든 대상 시료는 건조 후 분말화시켜 입자들의 엉킴이 없는 미세 분말 상태로 만들고, 여기에 붕소삼산화물(B₂O₃) 첨가한 후 이들을 믹서기에서 충분히 교반하여 시료입자들이 균질하게 혼합되도록 하였다. 붕소삼산화물의 첨가량은 대상 시료에 존재하는 SiO₂에 대한 첨가되는 B₂O₃의 wt% 비율 (SiO₂ wt%/B₂O₃ wt%)이 3.5가 되도록 첨가되었다[3]. 이렇게 준비된 혼합시료는 위에서 언급되는 크기의 성형체를 만들기 위해 준비된 각 다이에 일정량을 넣고 약 60 MPa로 압축하였다. 이 성형 압력은 여러 번의 시행착오를 갖는 기초 실험 결과와 프레스에서 공급할 수 있는 최대 힘을 고려하여 결정된 것이다. 이때 만들어진 성형체의 직경(Diameter)과 높이(Height)의 비율이 5.6:1이 되도록 다이에 넣어지는 혼합 시료 양이 조절되었다. 제작된 성형체는 소결로에서 1,100°C에서 2시간 열처리한 후 자연 냉각하여 최종 유리-세라믹 소결체를 제작하고 이들의 외형적 크기 변화 즉, 디스크 형에서는 원의 4등분된 각 위치에서 지름과 높이를, 디스크 형태 1/4 조각 형에서는 각 조각의 반지름 변의 길이와 높이를 측정하여 이들을 평균한 값을 사용하여 변형 특성을 평가하였다.

2.2 소결체 변형 특성 평가 방법

본 연구에서는 제작되는 모든 성형체는 각각 3개씩 만들어 소결한 후 각 소결체 크기 변화를 측정한 평균값을 각 크기의 성형체의 수축율 변화 값으로 하였다. 디스크형 소결체의 수축율은 이들의 성형체와 소결체를 1/4로 등분율로 나누어 각 위치에서의 직경과 높이를 측정하여 아래와 같은 수식을 사용하여 축방향 수축율(Axial shrinkage), S_{μ} 와 반경방향 수축율(Radial shrinkage), S_D 값을 측정하여 이들의

평균값을 각 소결체의 수축율로 표현하였고, 이러한 크기 변화를 측정하여 부피감소율(Volumetric shrinkage)과 V_D 와 밀도 변화를 계산하였다[20].

$$S_H = \frac{\Delta H}{H_o} = \frac{H_o - H_s}{H_o} \quad (1)$$

$$S_D = \frac{\Delta D}{D_o} = \frac{D_o - D_s}{D_o} \quad (2)$$

$$V_D (\%) = \frac{V_o - V_s}{V_o} \times 100 \quad (3)$$

여기서 H, D, V는 시료의 각각 높이, 직경, 부피를 의미하고, o, s는 성형체 초기 상태와 소결체 상태를 의미한다.

등방성 수축 계수(Shrinkage isotropy factor) k_s 는 다음과 같이 표현된다. k_s 가 1이면 수축은 완전 등방성이고 k_s 가 1이 아니면 비등방성을 의미한다.

$$k_s = \frac{S_D}{S_H} \quad (4)$$

또한 직경 1 cm의 성형체와 이의 소결체의 부피와 밀도는 아르키메데스 원리(Archimedes's principle)를 이용한 유체질량측정방법(Hydrostatic weighing method)을 이용하여 측정하였고 이를 물리적 외형 변화를 통해 측정된 값과 비교하였다.

3. 결과 및 논의

3.1 유리-세라믹 고휘형체 제조를 위한 성형체 및 소결체 제조 특성

세라믹 매질과 유리-세라믹 복합 매질은 대상 폐기물에 유리 또는 세라믹 매질을 만드는 물질과 첨가제 등을 혼합한 후 이를 일정한 형틀인 다이에 넣고 압축을 하여 성형체를 만들고, 이를 고온 열처리하여 소결체로 만들어진다. 성형체를 만들기 위해 형틀에 대상 시료 입자들 넣고 압축하면 개개 입자들은 변형 또는 파괴되면서 형틀 내에서 재정렬이 일어나 입자간의 접촉면적이 증가하며 입자간의 공극이 줄어들며 최종 성형체의 밀도는 증가하게 된다. 이때 이 성형체에 열이 가해지면 입자간 경계에서 입자들간에 용융 또는 확산(Diffusion)이

일어나고, 이에 따른 접촉 물질간의 재결정화가 발생하면서 입자들은 결합되며 입자간의 공극은 더욱 줄어들어 전체적으로 부피는 수축되고 밀도는 증가되게 된다[21]. 따라서 소결 과정을 통하여 만들어진 고휘형체 매질은 당초 압축된 성형체의 부피 보다 크게 줄게 되는 특징을 갖게 된다. 그러나 이러한 소결 과정에서 혼합되는 입자가 구형이 아닌 바늘 또는 판형 형상 입자가 혼합되는 경우, 이들은 소결체 내에서 구형 입자들과는 다른 수축율과 응력을 발생시키고 이는 결국 비등방성(Anisotropy) 즉, 비균일(Non-uniform) 수축을 유발시켜 최종 소결체의 변형을 야기시킬 수 있으며, 소결 과정에서 소결체에 작용되는 중력 또한 비균일 수축을 야기시킬 수 있다[22,23]. 그러나 지금까지 소결체의 변형율에 대한 문헌이 매우 적을 뿐만 아니라 본 연구에서 수행하려는 Fig.2에서 보는 것 같은 대형 소결체 제작과정에서 비등방성 수축을 평가에 대한 연구는 전무한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 본 연구의 대상 폐기물인 우라늄 촉매를 통해 만들어지는 시료와 U-free 촉매를 사용하여 만들어지는 대용 시료를 사용하여 다양한 크기의 성형체와 소결체를 만들고 이들의 변형 특성을 평가하였다.

본 연구의 이전 논문[2-4]에서 밝힌 바와 같이 고온 알칼리 용액에서는 우라늄 촉매 지지체인 SiO_2 성분이 거의 용해되고 미용해 성분(U-Sb-Fe) O_x 만 남게 되는 것으로 알려져 있다. Table 1은 본 연구에서 우라늄 촉매와 U-free 촉매를 용해 후 필터프레스를 통하여 분리된 필터 케익 즉, 미용해물질의 조성을 보여준다. 여기에서는 우라늄 촉매와 U-free 대용 촉매 사용한 경우, SiO_2 성분은 각각 약 12 wt%와 6 wt% 씩 잔류하는 것을 볼 수 있다. 이 SiO_2 는 미용해된 촉매 지지체에서 온 것이 아니라 고-액분리를 위한 필터프레스 운전 시 필터프레스 분리막에서 입자 분리를 효율적으로 하기 사용된 위하여 여과보조제(Filter-aid)인 규조토(Diatomite) 사용에 기인된 것이다. 통상적으로 필터프레스에서는 미세 입자의 고-액분리를 위해 여과보조제를 분리막 표면에 약 1~2 mm 미리 코팅하고 수행한다[24-26]. 규조토는 해양 조류생물이 화석화되면서 만들어진 많은 기공을 갖은 천연 SiO_2 분말이다. Table 1에서 보이는 SiO_2 및 Sb_2O_3 는 유리 구조 형성물질(Glass former)로서 여기에 유리 형성 첨가제(Glass flux)인 붕규산 유리(Borosilicate glass)를 만드는 붕소삼산화물(B_2O_3)을 첨가한 후 가열을 하면, 이들 물질은 용융되며 혼합되어 유리 물질로 변환되고 이 용융 유리물질은

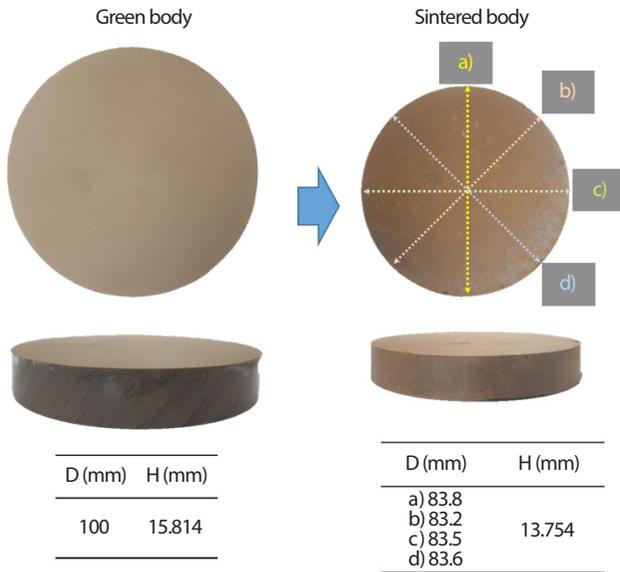


Fig. 4. Photos of green body of 100 mm diameter disk and its corresponding sintered body showing points where its diameter was measured, and tables showing dimension values measured for each body.

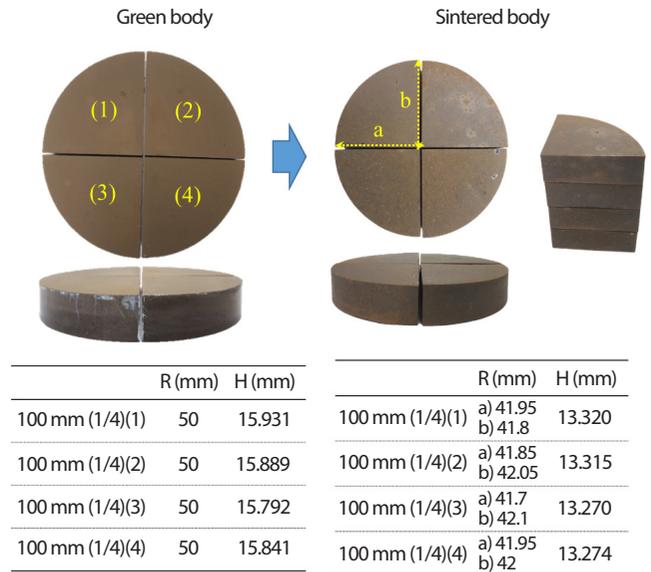


Fig. 5. Photos of green body of 100 mm diameter disk consisting of 4 quarters and its corresponding sintered body showing points where radii of one quarter were measured, and tables showing dimension values measured for each body.

용융되지 않은 내화성 상(Refractory phase)인 U, Fe, 기타 금속산화물을 감싸면서(Encapsulation) 유리-세라믹 복합(Glass-ceramic composite) 구조를 만들게 된다[3]. 본 연구의 이전 논문[2,3]에서 Fig.1의 우라늄 폐축매 부피감용 공정에서 발생하는 우라늄 함유 폐기물을 소결 방법에 의한 유리-세라믹 구조를 만들기 위한 최적 조건이 찾아졌고, 이에 따라 본 연구에서도 그 제조조건을 사용하였다. Fig. 1의 우라늄 폐축매의 처리 공정의 용해과정에서 분리된 미용해 우라늄 함유 물질을 건조 후, B₂O₃ 첨가하여 SiO₂ wt%에 대한 B₂O₃의 wt% 비율(SiO₂ wt%/B₂O₃ wt%)이 3.5가 되도록 하였다. 이 비율은 일반적인 붕규산 유리에서 SiO₂ wt%/B₂O₃ wt% 비율인 6.23 보다 낮은 값이 된다. 이것은 B₂O₃가 SiO₂와 결합하여 붕규산 유리를 만드는데 사용될 뿐만 아니라 유리형성 구조 물질인 Sb₂O₃와도 결합하여 유리질화 되기 위해 더 많은 B₂O₃가 필요하였기 때문이다[3].

Fig. 4에는 실제 우라늄 폐축매를 Fig. 1의 공정에서 처리 후 발생한 우라늄 폐기물 공정에서 발생하는 우라늄 함유 시료를 건조하고 앞서 설명한 것처럼 B₂O₃를 혼합한 후 이를 이용하여 직경 10 cm의 다이에서 60 MPa로 압축하여 만든 성형체와 이를 열처리하여 만들어진 소결체의 사진이 나타나

있고, 이때 성형체와 소결체의 직경과 높이 값이 함께 나타나 있다. 특히 소결 후 사진에는 소결체에서 직경 변화를 측정하기 위하여 4 등분으로 분할되는 각 위치에서의 직경 수치 값이 같이 나타나 있다. 소결 후 직경과 높이는 각각 16.5%, 15.8% 줄어들었으며, 부피는 39.4% 감소하였다. 이때 성형체와 소결체의 밀도는 각각 2.302 g/cm³과 3.747 g/cm³이었다. 소결체는 외형적으로 뒤틀림이 없으며 디스크의 4 등분 위치에서 측정된 직경의 편차는 0.298 %로 소결체는 원형을 잘 유지하며 거의 등방향 수축을 한 것을 볼 수 있었다. Fig. 5에는 Fig. 4와 동일한 시료를 사용하여 10 cm 원의 1/4 부채꼴 다이에서 성형체를 만들고 이를 소결한 전후의 사진과 그때 측정된 1/4 부채꼴에서의 높이와 반지름이 같이 나타나 있다. 소결 후 부채꼴 형 디스크 1/4 조각의 반지름과 높이는 각각 16.1%, 16.2% 줄어들었으며 부피는 약 41.1% 감소하였다. 1/4조각의 양측면의 반지름의 평균은 4.193 cm이고 이때 편차는 0.31%로 직경 10 cm 디스크의 1/4 조각 형태로 만든 소결체도 Fig. 4의 원형 디스크에서와 같은 정도의 편차를 보이며 거의 등방향 수축이 이루어졌음을 볼 수 있었다. Fig. 6에는 우라늄 함유 폐기물 시료를 사용하여 직경 1 cm, 5 cm, 10 cm 원형 디스크, 부채꼴 형 직경 10 cm 디스크의

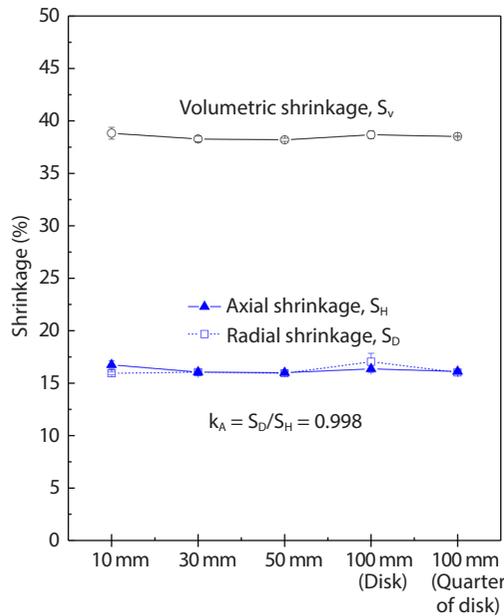


Fig. 6. Shrinkages of radical and axial directions, and volume of disk-type sintered bodies after sintering the green bodies fabricated with different diameters and shapes by using the waste powder obtained from treatment of spent uranium catalyst.

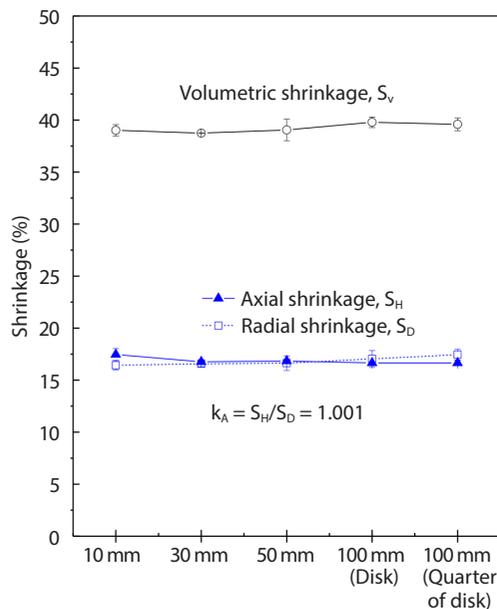


Fig. 7. Shrinkages of radical and axial directions, and volume of disk-type sintered bodies after sintering the green bodies fabricated with different diameters and shapes by using the waste powder obtained from treatment of U-free catalyst.

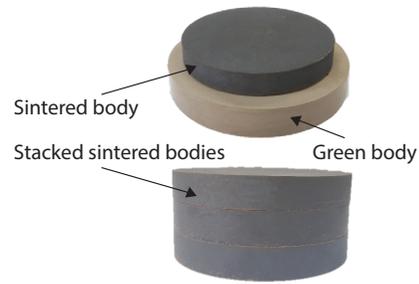


Fig. 8. Photos of green body of 100 mm diameter disk and its corresponding sintered body, and stacked sintered bodies.

1/4 조각 성형체 제작 후 이를 소결시키고 Fig. 4와 Fig. 5에서와 같은 방법으로 소결체 크기를 측정하여 계산된 축 방향 수축율 (S_H), 반경 방향 수축율 (S_D) 및 부피감소율 (V_D) 값이 함께 나타나 있다. 전체 시료에 대한 평균 S_H 값은 16.027% (평균편차 0.195%), 평균 S_D 값은 16.249% (평균편차 0.337%)으로 이 두 값으로부터 계산된 수축 등방성 계수 k_s 값은 0.986으로 1 값에 가까운 값을 보여, 본 연구에서 만들어진 성형체는 1100℃ 고온 소결 시 매우 높은 등방성 수축을 하였음을 알 수 있었다. 이때 전체 만들어진 모든 소결체의 평균 부피 수축율은 38.52% (평균 편차 0.369%)이었다.

Fig. 7에는 U-free 대응 시료를 사용하여 Fig. 6과 같은 방법으로 성형체를 만들고 이를 소결시킨 후 측정된 S_H , S_D , 및 V_D 값이 나타나 있다. S_H 값은 16.86% (평균편차 0.396%), S_D 값은 16.83% (평균편차 0.606%) 보였고, 계산된 수축 등방성 계수 k_s 값은 1.001으로 거의 완전한 등방성 수축을 하였음을 볼 수 있었다. 이때 모든 소결체의 평균 부피 수축율은 39.25% (평균편차 0.650%)로 우라늄 함유 폐기물 시료를 사용하여 만든 소결체와 거의 비슷한 부피 수축율을 보였다. 이때 만들어진 성형체와 소결체의 평균 밀도는 각각 2.453 g/cm³와 4.039 g/cm³ 이었다. Fig. 8에는 Fig. 7에서 직경 10 cm의 디스크형 성형체와 이의 소결체 그리고 이들 소결체를 적층한 사진이 나타나 있다. 소결체는 성형체에 대하여 거의 등방성 수축하였음과 소결체들이 균일성을 가지며 만들어짐을 육안적으로도 확인할 수 있다.

3.2 대형 유리-세라믹 소결체 제조 특성

Fig. 9에는 3 kg의 U-free 대응 시료를 사용하여 약 60 MPa의 압력이 가해지는 대형 프레스에서 만들어진 부채꼴 형

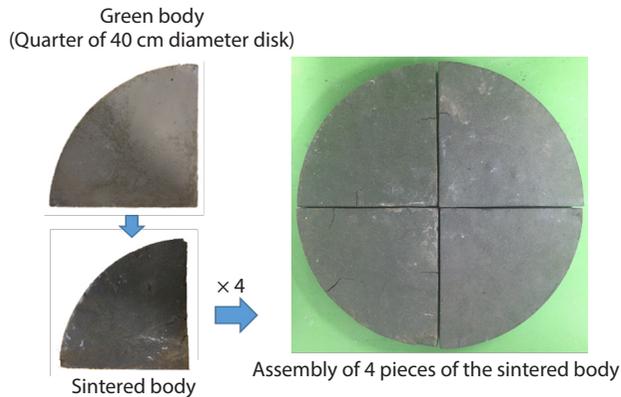


Fig. 9. Photos of assembly of sintered bodies which were manufactured by 4 quarters of green body disk in 40 cm diameter.

직경 40 cm 디스크 1/4 조각 성형체를 소결하고 이들 소결체 4개를 조립하여 완성된 하나의 유리-세라믹 매질 디스크형 소결체 사진이 나타나 있다. 대형 성형체를 만들 때 다이에서 성형체가 배출 시 성형체의 파손율을 최소화 하기 위하여 시행착오를 통하여 결정된 약간의 수분을 시료 분말에 포함시켜 이 수분이 성형체가 다이에서 배출 시 윤활제 역할을 하게 하였다. Fig. 9의 경우에는 분말이 5% 미만의 함유율을 갖도록 하였다. Fig. 8의 최종 소결체의 치수를 측정하여 얻어진 수축 등방성 계수 k_s 값은 1.033이었고 부피감용율은 34.39%이었다. 수분을 전혀 사용하지 않은 성형 분말을 사용한 Fig. 5와 Fig. 6의 경우에는 전혀 관찰되지 않았던 소결체 표면에 부분 균열과 약간의 엠보싱(Embossing) 자국이 Fig. 9에는 보인다. 이는 Fig. 8에서 소결 시 성형체에 포함된 일부 수분이 배출되는 과정의 기상화 팽창에 의한 것으로 판단되고, 이것이 최종 소결체 등방성 수축에 약간의 영향을 미친 것으로 생각된다. 그러나 그 변형율은 약 3% 정도로 Fig. 6, Fig. 7의 소형 소결체에서 보다는 약간 높지만 4 조각의 소결체를 조합 시 Fig. 9에서 보는 것처럼 충분히 디스크의 원형도와 평탄도를 유지할 수 있는 정도이었다. 따라서 상기의 일련의 실험 결과를 통하여 충분한 한 압력을 통해 만들어지는 성형체는 소결 시 큰 뒤틀림이 없이 등방성 수축을 하는 것을 알 수 있었고, 이를 통하여 본 연구에서 제안한 유리-세라믹 매질의 폐기물 형태를 200 L 표준 드럼 (56.7 cm D × 87.7 cm H)에 채워질 수 있는 대형 디스크 형태의 소결체도 충분히 제작이 가능함을 알 수 있었다. 이러한

결과로부터 일종의 냉간 등방압 가압 방법인 CIP (Cold isostatic pressing)인 소결공정, 즉 상온에서 충분한 압력을 통해 만들어진 성형체를 소결하는 방법도 진공반응기에 압력과 온도를 동시에 가하여 소결체를 등방성 수축을 갖게 하는 열간 등방압 가압 방법인 HIP (High isostatic pressing) 공정의 효과를 만들 수 있음을 알 수 있었다[27].

상기에서 언급한 모든 실험 결과로부터 우리나라 폐촉매 처리 공정에서 발생하는 우리나라 폐기물을 최종 처분하기 위하여 본 연구에서 제시하는 200 리터 드럼에 포장 가능한 유리-세라믹 매질의 대형 디스크형 고형체 형태로 제조 시, 최종 형태는 등방성 수축을 한 고형체 형태를 유지할 수 있음을 확인하였다. 이러한 결과를 종합할 때 우리나라 폐촉매 처리 공정에서 발생한 우리나라 폐기물을 유리-세라믹 매질 형태로 만드는 것은 당초 우리나라 폐촉매가 갖는 입자성 폐기물의 분산성과 그 소결 제조 과정에서 열처리에 의한 우리나라 폐촉매의 수분 및 유해성 물질을 동시에 제거하여 대상 폐기물이 처분 적합성을 갖게 할 수 있는 것으로 판단된다. 또한 폐기물을 유리-세라믹 매질화 하며 이를 드럼 크기의 대형 디스크 형태로 만들어 드럼에 포장하는 방법은 당초 폐기물의 부피를 감소시키며 드럼 내의 폐기물 간의 공극을 최소화 시켜 폐기물의 드럼 채움율 크게 높일 수 있어 폐기물 처분비용을 크게 낮출 수 있는 효과를 가질 수 있게 하는 것으로 사료된다.

4. 결론

우리나라 함유 폐기물을 유리-세라믹 복합매질 형태로 고형화 후 드럼 포장하기 위한 대형 소결체의 제조 시 비등방성 수축 특성을 평가하였다. 디스크 형 유리-세라믹 복합 소결체의 등방성 수축을 평가를 위해 60 MPa로 압축하여 만든 직경 1, 3, 5, 10 cm 디스크 및 직경 10 cm, 40 cm 원형 디스크의 1/4 크기의 성형체들은 1,100°C 소결 시 그 크기와 모양에 관계없이 높은 등방성 수축율을 보였다. 전체 소결체 시료에 대한 비등방성율은 평균 1.6%이었고 전체 부피 감용율 평균 37.4% 이었다. 이러한 결과로부터 소결 방법에 의해 대상 폐기물에 존재하는 유리화 물질을 용융시켜 유리질화 함으로서 공극이 줄어드는 효과에 의한 부피감용과 형성된 유리 물질에 의해 대상 방사성 폐기물이 감싸지며 고정화되는 효과를 갖게 하는 유리-세라믹 매질 형태 처분 폐기물을 200 L

표준 드럼에 효과적으로 채워질 수 있는 대형 디스크 형태로도 제작이 가능함을 알 수 있었다.

Acknowledgement

This work was supported by the National Research Foundation of Korea grants (No. NRF-2017M2A8A5015147) funded by Ministry of Science and ICT.

REFERENCES

- [1] K. Sawada, D. Hirabayashi, and Y. Enokida, Reaction of Antimony-Uranium Composite Oxide in the Chlorination Treatment of Waste Catalyst, Waste Management 2013, Phoenix. AZ. 2013.
- [2] K.W. Kim, M.J. Kim, M.K. Oh, J. Kim, H.H. Sung, R. I. Foster, and K.Y. Lee, "Development of a Treatment Process and Immobilization Method for the Volume Reduction of Uranium-bearing Spent Catalysts for Final Disposal", J. Nucl. Sci. & Tech., 55(12), 1459-1472 (2018).
- [3] K.W. Kim, R.I. Foster, J. Kim, H.H. Sung, D. Yang, W.J. Shon, M.K. Oh, and K.Y. Lee, "Glass-ceramic Composite Wasteform to Immobilize and Stabilize a Uranium-bearing Waste Generated From Treatment of a Spent Uranium Catalyst", J. Nucl. Mat., 516, 238-246 (2019)
- [4] K.W. Kim, M.K. Oh, W.J. Shon, R.I. Foster, K.Y. Lee, Treatment of Uranium Catalyst Waste for High Volume Reduction of the Final Waste to be Disposed, Waste Management 2019, Phoenix. AZ. 2019.
- [5] US Patent 3,988,359, Catalyst for Use in and Process for Preparing Acrylonitrile (1976).
- [6] K.W. Kim, M.J. Kim, M.K. Oh, J. Kim, R.I. Foster, and K.Y. Lee, "Volume Reduction of Uranium Catalyst Waste for Final Disposal", Eurasia 2018 Waste Management Symposium, Istanbul (2018).
- [7] KR Patent 10-1989910, Volume Reduction Treatment Method of Spent Uranium Catalyst (2019).
- [8] International Atomic Energy Agency, Handbook, Conditioning of Low- and Intermediate-level Liquid and Solid waste, IAEA-TECDOC, IAEA, Vienna, to be printed (2020).
- [9] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majerus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, A. Quintas, Glass, Glass-ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Waste, Nova Sci. Pub. Inc., Paris (2009).
- [10] Michael I. Ojovan, Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies, Woodhead Publishing (2011).
- [11] I.W. Donald, B. L. Metcalfe, and R. N. J. Taylor, "Review: The Immobilization of High Level Radioactive Waste Using Ceramics and Glasses", J. Mat. Sci., 32, 5851-5887 (1997).
- [12] J. Choi, W. Um, and S. Choung, "Development of Iron Phosphate Ceramic Waste Form to Immobilize Radioactive Waste Solution", J. Nucl. Mat., 452, 16-23 (2014).
- [13] V.S. Department of Energy, Stabilization /Solidification Processes From Mixed Waste, DOE Report EPA 402-R-96-014 (1996).
- [14] International Atomic Energy Agency, Containers for packing of solid and intermediate Level Radioactive Waste, IAEA report, Technical reports series No.355 (1993).
- [15] V. S. Thorat, R. K. Mishra, V. Sudarsan, A. Kumar, A. K. Tyagi, and C.P. Kaushik, "Leaching Studies on Borosilicate Glasses for the Immobilization of High-level Radioactive Waste in the Pellet Form Subjected to Aggressive Test Conditions", Bull. Mater.Sci., 42, 211-218 (2019).
- [16] F. Dorai, M. Rolland, A. Wachs, M. Marcoux, and E. Climent, "Packing Fixed Bed Reactors With Cylinders: Influence of Particle Length Distribution, Procedia Engineering", 42, 1335-1345 (2012)
- [17] Korea Nuclear Safety & Security Commission, Low and Intermediate Level Radioactive Waste Delivery

- Guide, Notification No.2015-4, 2014.
- [18] Korea Radioactive Waste Agency, SAR 8.3 of Low and Intermediate Level Radioactive Waste Disposal Facility, KORAD Report (2016).
- [19] KR Patent 10-1960721, Packing Method of Sintered Radioactive Solid Waste in Drum (2019).
- [20] O. Bretcanu, X. Chatzistavrou, K. Paraskevopoulos, R. Conrard, I. Thompson, and A. R. Boccaccini, "Sintering and Crystallization of 45S5 Bioglass Powder", J. European Ceramic Soc., 3299-3306 (2009).
- [21] M.N. Rahaman, Ceramic processing and Sintering, 2nd ed. Marcel Dekker Inc., N.Y. 2003.
- [22] A.R. Boccaccini, and R. Conrard, "Isotropic Shrinkage of Platelet Containing Glass Powder Compacts During Isothermal Sintering", Int. J. Inorg. Mater., 3, 101-106, (2001).
- [23] E.A. Olevisky and R.M. German, "Effect of Gravity on Dimensional Change During Sintering- 1. Shrinkage Anisotropy", Acta Mater., 48(5), 1153-1166 (2000).
- [24] S. Schiller and H.J. Schmidem, "Ultrafine Dust Filtration Using Precoat Materials Considering the Influence of Filter", Media. Chem. Eng. Tech., 37(6), 1009-1020 (2014).
- [25] Rilling K., "Precoat Filter Aids can Reduce Wastewater Treatment Costs", Environ. Sci. & Eng. Magazine, Nov./Dec., 12-14 (2014).
- [26] Kuhn M., Briesen H., "Dynamic Modeling of Filter-aid Filtration Including Surface- and Depth-filtration Effects", Chem. Eng. Tech., 39(3), 425-434 (2016).
- [27] M. Ojovan, W.E. Lee, and S.N. Kaqlmykov, "An Introduction to Nuclear Waste Immobilization", 3rd Ed. Elsevier (2019).